



06. 5. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 5月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-128831  
[ST. 10/C]: [JP 2003-128831]

出願人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

REC'D 27 MAY 2004

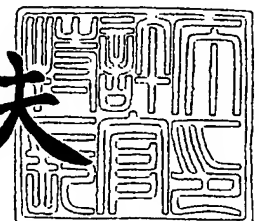
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 103I0155

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/40  
C30B 11/00  
H01L 21/208

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

【氏名】 川瀬 智博

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102691

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100111176

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 保次

【選任した代理人】

【識別番号】 100112117

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 幹雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116366

【弁理士】

【氏名又は名称】 二島 英明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114173

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燐化インジウム基板および燐化インジウム単結晶とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ウエハー面内の転位密度の平均値が  $5000\text{ cm}^{-2}$  未満であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率が 30% 以下であり、かつウエハーの厚み方向の分布が実質的に均一であることを特徴とする、ドーパントを含む燐化インジウム基板。

【請求項 2】 ウエハー面内の転位密度の平均値が  $2000\text{ cm}^{-2}$  未満であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率が 30% 以下であり、かつウエハーの厚み方向の分布が実質的に均一であることを特徴とする、ドーパントを含む燐化インジウム基板。

【請求項 3】 直径が 75 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 記載の燐化インジウム基板。

【請求項 4】 直径が 100 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の燐化インジウム基板。

【請求項 5】 ドーパントが Fe (鉄) であることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の燐化インジウム基板。

【請求項 6】 ドーパントが S (硫黄) であることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の燐化インジウム基板。

【請求項 7】 ドーパントが Sn (錫) であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の燐化インジウム基板。

【請求項 8】 ドーパントが Zn (亜鉛) であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の燐化インジウム基板。

【請求項 9】 成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位であり、成長方向に垂直な  $(100)$  面内の転位密度の平均値が  $5000\text{ cm}^{-2}$  未満であることを特徴とする、ドーパントを含む燐化インジウム結晶。

【請求項 10】 成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位であり、成長方向に垂直な  $(100)$  面内の転位密度の平均値が  $2000\text{ cm}^{-2}$  未満であることを特徴とする、ドーパントを含む燐化インジウム結晶。

【請求項 11】 直径が 75 mm 以上であることを特徴とする、請求項 9 または請求項 10 記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 12】 直径が 100 mm 以上であることを特徴とする、請求項 9 ～請求項 11 のいずれかに記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 13】 ドーパントが Fe (鉄) であることを特徴とする、請求項 9 ～請求項 12 のいずれかに記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 14】 ドーパントが S (硫黄) であることを特徴とする、請求項 9 ～請求項 12 のいずれかに記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 15】 ドーパントが Sn (錫) であることを特徴とする請求項 9 ～請求項 12 のいずれかに記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 16】 ドーパントが Zn (亜鉛) であることを特徴とする請求項 9 ～請求項 12 のいずれかに記載の燐化インジウム結晶。

【請求項 17】 結晶の成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位になるように、結晶胴部の 15 % 以上の断面積を有する種結晶を成長容器下端に設置し、さらに燐化インジウム原料とドーパント及び酸化ホウ素を収容した成長容器を、結晶成長炉に設置して燐化インジウムの融点以上の温度に昇温して、酸化ホウ素と燐化インジウム原料とドーパント及び種結晶の一部を加熱溶融したのち、成長容器の温度を降下させて、成長容器の長手方向に  $\langle 100 \rangle$  方位を有する単結晶を成長することを特徴とする、ドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 18】 種結晶が、結晶胴部の断面積の、50 % 以上の断面積を有することを特徴とする、請求項 17 項記載のドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 19】 種結晶が、結晶胴部の断面積の、98 % 以下の断面積を有することを特徴とする、請求項 17 または請求項 18 記載のドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 20】 結晶中心軸を含む縦断面において、種結晶から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角が、 $40^\circ$  以下であることを特徴とする、請求項 17 ～請求項 19 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 21】 結晶中心軸を含む縦断面において、種結晶から結晶胴部に至る

増径部の結晶中心軸に対する傾斜角が、 $20^\circ$  以下であることを特徴とする、請求項 17～請求項 19 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 22】 種結晶の平均転位密度が  $5000\text{ cm}^{-2}$  未満であることを特徴する、請求項 17～請求項 21 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 23】 種結晶の平均転位密度が  $2000\text{ cm}^{-2}$  未満であることを特徴する、請求項 17～請求項 21 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 24】 成長する結晶の目標の平均転位密度よりも低い平均転位密度を有する種結晶を用いることを特徴する、請求項 17～請求項 23 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 25】 燐化インジウム原料とドーパント及び種結晶の一部を加熱融解した状態で一定時間保持したのち、成長容器の温度を降下させて、成長容器の長手方向に  $\langle 100 \rangle$  方位を有する単結晶を成長することを特徴とする、請求項 17～請求項 24 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 26】 燐化インジウム原料とドーパント及び種結晶の一部を加熱融解した状態で 1 時間以上保持したのち、成長容器の温度を降下させて、成長容器の長手方向に  $\langle 100 \rangle$  方位を有する単結晶を成長することを特徴とする、請求項 25 記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 27】 種結晶から結晶が成長する時の成長速度が、 $10\text{ mm/時}$  未満であることを特徴とする、請求項 17～請求項 26 記載のドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 28】 種結晶から結晶が成長する時の成長速度が、 $5\text{ mm/時}$  未満であることを特徴とする、請求項 17～請求項 26 記載のドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 29】 成長容器が、pBN（熱分解窒化ホウ素）製容器であることを特徴とする、請求項 17～請求項 28 のいずれかに記載の、ドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 30】 種結晶、燐化インジウム原料、ドーパント及び酸化ホウ素を成長容器に収容するに先立って、成長容器の内表面の少なくとも融液と接触する部分を、酸化ホウ素の被膜で被覆したことを特徴とする、請求項 17～請求項 29

のいずれかに記載の、ドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 1】 結晶胴部の直径が 75 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 7～請求項 3 0 のいずれかに記載の、ドーパントを含む燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 2】 結晶胴部の直径が 100 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 7～請求項 3 1 のいずれかに記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 3】 ドーパントが Fe (鉄) であることを特徴とする、請求項 1 7～請求項 3 2 のいずれかに記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 4】 ドーパントが S (硫黄) であることを特徴とする、請求項 1 7～請求項 3 2 のいずれかに記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 5】 ドーパントが Sn (錫) であることを特徴とする請求項 1 7～請求項 3 2 のいずれかに記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

【請求項 3 6】 ドーパントが Zn (亜鉛) であることを特徴とする請求項 1 7～請求項 3 2 のいずれかに記載の燐化インジウム単結晶の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子分野や、トランジスタ等の電子分野に利用される、燐化インジウム基板、燐化インジウム結晶、およびその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

燐化インジウム (InP) 結晶は、液体封止引上げ法 (LEC 法) や蒸気圧制御 LEC 法 (VCZ 法) で製造されている。また最近では、垂直温度傾斜凝固法 (VGF 法) による直径 3 インチ (約 75 mm) および直径 4 インチ (約 100 mm) の単結晶の成長が報告されている。

##### 【0003】

VGF 法では、低温度勾配下で結晶を成長できるため、低転位密度の InP 結晶が成長できると報告されている。たとえば、13th International Conference



on Indium Phosphide and Related Materials, Post Deadline Papers, Tsukuba, Ibaraki, (1998) 15-16には、直径3インチのFeがドーピングされたInP結晶について報告されている。この論文には、(100)ウエハーのエッチピット密度(EPD)が $3,000\text{ cm}^{-2}$ であったと報告されている。このエッチピット密度は、結晶の転位密度に相当する。この論文には、結晶の成長方位は示されていないが、 $\langle 111 \rangle$ または $\langle 100 \rangle$ 方位と推定される。Technical Digest of GaAs IC Symposium, Monterey, (2002) 147-150には、Feがドーピングされた直径4インチの市販の(100)InPウエハーは、エッチピット密度やフォトルミネッセンス(PL)強度がウエハー面内で大きく片流れしており、Fe濃度も約2倍変化していることが報告されている。このことから、市販のVGF結晶の成長方位は、 $\langle 111 \rangle$ であると推定している。また、縦型ボート法で $\langle 100 \rangle$ シードを用いて直径4インチのFeドーピングInP結晶を成長し、転位密度の平均値が $11,000\text{ cm}^{-2}$ の(100)ウエハーが得られたと報告している。

#### 【0004】

また、13th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Post Deadline Papers, Tsukuba, Ibaraki, (1998)1-2, Japanese Journal of Applied Physics, 38 (1999) 977-980には、VGF法で $\langle 100 \rangle$ 方位に成長した、直径100mmのInP結晶について報告されている。さらに、14th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Davos, Switzerland, (1999) 249-254には、VGF法で $\langle 100 \rangle$ 方位に成長した直径100mmのInP結晶を、燐化鉄( $\text{FeP}_2$ )雰囲気中で熱処理することによって、Feがドーピングされた直径100mmの(100)InPウエハーが得られたと報告されている。

#### 【0005】

また、Journal of Crystal Growth 132 (1993) 348-350及びJournal of Crystal Growth 158 (1996) 43-48には、結晶胴部の直径にほぼ等しい $\langle 100 \rangle$ 方位の種結晶を用いて、S(硫黄)を添加した直径50mmの単結晶を得たことなどが報告されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

InP結晶の成長では、双晶（ツイン）の発生が最も大きな問題である。特に、容器内で結晶を成長するVGF法や垂直ブリッジマン法（VB法）などの垂直ボート法により、低温度勾配下で結晶成長する際には、ツインが高い頻度で発生するため、単結晶を得ることが非常に難しい。

## 【0007】

そのため、Journal of Crystal Growth 95 (1989) 109-114では、ツインの発生しにくい〈111〉方位に成長する方法が報告されている。しかし、通常（100）ウエハーが用いられるため、Technical Digest of GaAs IC Symposium, Monterey, (2002)147-150に記載されているように、成長方向に対して $54.7^\circ$ 傾斜させて（100）ウエハーを採取する必要がある。そのため、ウエハー面内でドーパント濃度に大きな勾配が生じるという問題がある。Feがドーピングされた直径4インチ（約100mm）の市販の（100）InPウエハーは、ウエハー面内でFe濃度が約2倍変化していると報告されている。Fe濃度がこのように大きく変化すると、基板面内の電気特性も同様に大きく変化する。そのため、光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子デバイスや、トランジスタ等の電子デバイス用基板として使用した場合、デバイス特性がウエハー面内で一定にならないという問題が考えられる。

## 【0008】

一方、特開平11-302094では、ツインの発生を防止するため、増径部における結晶成長速度を $20\text{ mm/hr}$ 以上として、るつぼの逆円錐形の増径部の傾斜角度を、底部中央の法線に対して $80^\circ$ 以上 $90^\circ$ 未満にするのが好ましいことが記載されている。通常ドーパントは、原料と共にくつぼに入れて結晶成長が行われるが、成長速度が速すぎると、組成的過冷却が生じて多結晶化することが考えられる。そこで、ドーパントを添加しない無添加の単結晶を成長してウエハー状に加工した後で、14th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Davos, Switzerland, (1999) 249-254にあるように、燐化鉄（ $\text{FeP}_2$ ）雰囲気中で熱処理して、FeがドーピングされたInP基板を得

る方法が考えられる。しかし、このように雰囲気から拡散させてドーパントをドーピングする方法では、ドーパントの濃度がウエハー表面に近いほど高くなるような分布を生じ易いと考えられる。そのため、光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子デバイスや、トランジスタ等の電子デバイス用基板として使用した際、デバイス特性が安定しないという問題が考えられる。

#### 【0009】

また、Journal of Crystal Growth 158 (1996) 43-48には、結晶胴部の直径にほぼ等しい〈100〉方位の種結晶を用いることによって、無添加やS（硫黄）を添加した、直径50mmの単結晶が得られたと報告されている。しかし、転位密度を減らす効果があるSを $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ もの高濃度添加しているにもかかわらず、エッチピット密度（EPD）は $8,000 \sim 10,000 \text{ cm}^{-2}$ と高い。光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子分野に用いられるInP基板では、転位がデバイス特性や寿命を低下させることが知られており、このように転位密度の高い基板は実用上問題があると考えられる。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のドーパントを含有する燐化インジウム基板は、ウエハー面内の転位密度の平均値が $5000 \text{ cm}^{-2}$ 未満であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率が30%以下であり、かつウエハーの厚み方向の分布が実質的に均一であることを特徴とする。さらに、ウエハー面内の転位密度の平均値が $2000 \text{ cm}^{-2}$ 未満であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率が30%以下であり、かつウエハーの厚み方向の分布が実質的に均一であることを特徴とする。

#### 【0011】

このように低転位密度で、ドーパントのウエハー面内および厚さ方向の均一性に優れたInP基板を、光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子デバイスや、トランジスタ等の電子デバイス用基板として用いることにより、ウエハー面内の特性の均一性や安定性、寿命に優れた化合物半導体デバイスが得られる。

## 【0012】

本発明のドーパントを含有する InP 基板は、直径が 75 mm 以上、さらには直径が 100 mm 以上、含有するドーパントが Fe (鉄)、S (硫黄)、Sn (錫)、Zn (亜鉛) の場合に顕著な効果が得られる。

## 【0013】

また、本発明は、成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位であり、成長方向に垂直な (100) 面内の転位密度の平均値が  $5000 \text{ cm}^{-2}$  未満であるドーパントを含む InP 結晶である。また、成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位であり、成長方向に垂直な (100) 面内の転位密度の平均値が  $2000 \text{ cm}^{-2}$  未満であるドーパントを含む InP 結晶である。

## 【0014】

また、直径が 75 mm 以上、さらには直径が 100 mm 以上であり、含有するドーパントが Fe (鉄)、S (硫黄)、Sn (錫)、Zn (亜鉛) である。

## 【0015】

このような InP 結晶から得られた InP 基板を、光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子デバイスや、トランジスタ等の電子デバイス用基板として用いることにより、ウエハー面内の特性の均一性や安定性、寿命に優れた化合物半導体デバイスが得られる。

## 【0016】

このような特徴を有するドーパントを含む InP 単結晶は、結晶の成長方向が  $\langle 100 \rangle$  方位になるように、結晶胴部の 15% 以上の断面積を有する種結晶を成長容器下端に設置し、さらに燐化インジウム原料とドーパント及び酸化ホウ素を収容した成長容器を、結晶成長炉に設置して燐化インジウムの融点以上の温度に昇温して、酸化ホウ素と燐化インジウム原料及びドーパントを加熱溶融したのち、成長容器の温度を降下させることによって得られる。種結晶は、結晶胴部の断面積の、50% 以上の断面積にするとより好ましく、加えて 98% 以下の断面積にするのが好ましい。

## 【0017】

結晶胴部の 15% 以上、好ましくは 50% 以上の断面積の種結晶を用いるのは

、種結晶の断面積が大きいと、ツインの発生しやすい増径部の表面積を小さくできるため、ツインの発生する頻度が減少するためである。また、98%以下の断面積とするのは、種結晶の断面積を結晶胴部よりも小さくしておかないと、るつば底部にうまく収容できないためである。

#### 【0018】

また、結晶中心軸を含む縦断面において、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角（第1図参照）が、 $40^\circ$ 以下であることが好ましく、 $20^\circ$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0019】

このように、結晶中心軸を含む縦断面において、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角を、 $40^\circ$ 以下、好ましくは $20^\circ$ 以下と小さくするのは、結晶径の変化が小さい方が、成長が安定して、ツインの発生しにくくなるためである。

#### 【0020】

さらに、種結晶の平均転位密度は $5000\text{ cm}^{-2}$ 未満であることが好ましく、 $2000\text{ cm}^{-2}$ 未満であることがより好ましい、また、成長する結晶の目標の平均転位密度よりも低い平均転位密度を有する種結晶を用いることが好ましい。

#### 【0021】

本発明者は、結晶胴部の15%以上、好ましくは50%以上の断面積を有する種結晶を用いる場合、結晶の転位密度が、種結晶の転位密度に大きく依存することを見出した。（100）面内の転位密度の平均値が $5000\text{ cm}^{-2}$ 未満、あるいは転位密度の平均値が $2000\text{ cm}^{-2}$ 未満のドーパントを含むInP結晶を得るためには、平均転位密度が $5000\text{ cm}^{-2}$ 未満、あるいは $2000\text{ cm}^{-2}$ 未満の転位密度の低い種結晶を用いる必要があること、成長する結晶の目標の平均転位密度よりも低い平均転位密度を有する種結晶を用いることが好ましいことを見出した。

#### 【0022】

本発明では、燐化インジウム原料とドーパント及び種結晶の一部を加熱融解し

た状態で一定時間、好ましくは1時間以上、より好ましくは3時間以上、さらに好ましくは5時間以上保持したのち、成長容器の温度を降下させて、結晶の成長方向に $\langle 100 \rangle$ 方位を有する単結晶を成長する。結晶胴部の15%以上、好ましくは50%以上の断面積を有する種結晶を用いる場合、従来の断面積比率の小さい(1%程度)種結晶を用いる場合に比べて、原料融液と種結晶の界面位置が安定するのに時間を要するためである。さらに、このように融液を一定時間保持することによって、融液内のドーパント濃度が均一になるという効果が得られる。

#### 【0023】

種結晶から結晶が成長する時の成長速度は、10mm/時未満が好ましく、5mm/時未満であることがより好ましい。これは、種結晶から結晶が成長する時の成長速度が速すぎると、組成的過冷却が起こって、多結晶化してしまうためである。

#### 【0024】

また、成長容器は、pBN(熱分解窒化ホウ素)製容器が好ましく、種結晶、燐化インジウム原料、ドーパント及び酸化ホウ素を成長容器に収容するのに先立って、成長容器の内表面の少なくとも融液と接触する部分を、酸化ホウ素の被膜で被覆することが好ましい。

#### 【0025】

結晶胴部の15%以上、好ましくは50%以上の断面積を有する径の大きい種結晶を用いる場合、石英のような変形し易い材質のるつぼでは、径の小さい種結晶を用いる場合に比べて変形量が大きくなる。そのため、成長温度で十分な強度を有するpBN製のるつぼが好ましい。また、pBN製のるつぼの場合には、るつぼ内表面を酸化ホウ素( $B_2O_3$ )で被覆しないと、結晶あるいは融液がるつぼと接触して多結晶化してしまう。結晶胴部の15%以上、好ましくは50%以上の断面積を有する径の大きい種結晶を用いる場合、径の小さい種結晶を用いる場合に比べて種結晶の表面積が大きくなるため、結晶や融液がるつぼと接触する可能性が高くなる。種結晶、燐化インジウム原料、ドーパント及び酸化ホウ素を成長容器に収容するに先立って、成長容器の内表面の少なくとも融液と接触する部分

を、酸化ホウ素の被膜で被覆することによって、結晶あるいは融液とるつぼが接触して多結晶化するのを防ぐことができる。

#### 【0026】

このようにして、結晶胴部の直径が75mm以上、さらには100mm以上で、Fe（鉄）、S（硫黄）、Sn（錫）、Zn（亜鉛）などのドーパントを含有するInP単結晶を得ることができる。またこの結晶を加工して得られるInP基板を、光通信用半導体レーザー、フォトディテクタ等の光電子デバイスや、トランジスタ等の電子デバイス用基板として用いることにより、ウェハー面内の特性の均一性や安定性、寿命に優れた化合物半導体デバイスが得られる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

##### （実施例1）

内表面に酸化ホウ素（ $B_2O_3$ ）被膜を形成した内径約105mmのpBN製るつぼに、直径40mmで長さ40mmの〈100〉InPシードを設置した。結晶胴部に対するシードの断面積比は15%である。また、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角は $40^\circ$ であった。成長する結晶の平均転位密度の目標値を $5000\text{ cm}^{-2}$ 未満とし、平均転位密度 $4500\text{ cm}^{-2}$ の種結晶を用いた。ドーパントとして高純度Feを用い、InP多結晶10kgと酸化ホウ素0.5kgと共に、pBNるつぼに収容した。なお、るつぼに入れる高純度Feの重量は、直胴部先端での濃度が $2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。

#### 【0028】

結晶成長の様子を第2図に示す。InP単結晶の成長には、ステンレス製の高圧チャンバーを用いた。高圧チャンバーの中心に設けられた回転降下可能な下軸上端にるつぼ台を設置し、その周囲にグラファイト製のヒーターと、グラファイト製の断熱材を配置した。種結晶、原料、ドーパント、酸化ホウ素を収容したpBNるつぼをるつぼ台上に載置した。高圧チャンバーを密閉して一定時間真空に引き、窒素ガスで加圧したのち、ヒーターに通電して昇温を開始した。

#### 【0029】

温度が上昇するにしたがって、まず酸化ホウ素が軟化して I n P 原料全体を覆う。I n P の融点温度を超えると、原料が融解を始める。原料を完全に融解させるとともに、種結晶の一部を融解して原料融液となじませた。融液を 1 時間保持したのち、るつぼ台を 5 r p m で回転しながら、10 mm/時の速度で降下させ、I n P 単結晶を成長した。

#### 【0030】

結晶成長が終了したのち、室温に冷却して結晶を p B N るつぼから取り出したところ、結晶胴部の直径が 105 mm で、長さ約 220 mm の I n P 結晶が得られた。後端部 40 mm は F e の析出で多結晶化していたため、単結晶部分は約 180 mm であった。この結晶胴部先端と後端でウエハーを採取して H u b e r (ヒューバー) エッチング液を用いて、エッチピット密度を調べた。先端部で  $4800\text{ cm}^{-2}$ 、後端部で  $4000\text{ cm}^{-2}$  であり、目標値である  $5000\text{ cm}^{-2}$  未満を満たしていた。

#### 【0031】

また、結晶直胴部先端で採取したウエハーについて、G D M S 法により F e 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の F e 濃度を測定したところ、 $2.2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、10% であった。同様にして、結晶直胴部後端で採取したウエハーについて、G D M S 法により F e 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $9.5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の F e 濃度を測定したところ、 $10.5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、10% であった。

#### 【0032】

このようにして得られた I n P 単結晶を、直径 100 mm で厚さ  $625\text{ }\mu\text{m}$  の両面ミラーウエハーに加工して、S I M S 法により F e 濃度の深さ方向分布を調べた。研磨とエッチングで表面から  $10\text{ }\mu\text{m}$  ずつ削りながら、デバイス作製上十分な深さと考えられる表面から  $100\text{ }\mu\text{m}$  までの F e 濃度を測定した。直胴先端



部と後端部で採取したウエハーとも、Fe 濃度の分布は±5%以内であり、デバイス作製上均一性に問題がないことがわかった。

#### 【0033】

(実施例2)

内表面に酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 被膜を形成した内径約105mmのpBN製のるつぼに、直径75mmで長さ30mmの〈100〉InPシードを設置した。結晶胴部に対するシードの断面積比は50%である。また、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角は $20^\circ$ であった。成長する結晶の平均転位密度の目標値を $3000\text{ cm}^{-2}$ 未満とし、平均転位密度 $2500\text{ cm}^{-2}$ の種結晶を用いた。ドーパントとして高純度Feを用い、InP多結晶10kgと酸化ホウ素0.5kgと共に、pBNるつぼに收容した。なお、るつぼに入れる高純度Feの重量は、直胴部先端での濃度が $2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。

#### 【0034】

InP単結晶の成長には、ステンレス製の高圧チャンバーを用いた。高圧チャンバーの中心に設けられた回転降下可能な下軸上端にるつぼ台を設置し、その周囲にグラファイト製のヒーターと、グラファイト製の断熱材を配置した。種結晶、原料、ドーパント、酸化ホウ素を收容したpBNるつぼをるつぼ台に載置した。高圧チャンバーを密閉して一定時間真空に引き、窒素ガスで加圧したのち、ヒーターに通電して昇温を開始した。

#### 【0035】

温度が上昇するにしたがって、まず酸化ホウ素が軟化してInP原料全体を覆う。InPの融点温度を超えると、原料が融解を始める。原料を完全に融解させるとともに、種結晶の一部を融解して原料融液となじませた。融液を3時間保持したのち、るつぼ台を5rpmで回転しながら、5mm/時の速度で降下させ、InP単結晶を成長した。

#### 【0036】

結晶成長が終了したのち、室温に冷却して結晶をpBNるつぼから取り出したところ、結晶胴部の直径が105mmで、長さ約220mmのInP結晶が得ら

れた。後端部 20 mm は Fe の析出で多結晶化していたため、単結晶部分は約 200 mm であった。この結晶胴部先端と後端でウエハーを採取して H u b e r (ビューバー) エッチング液を用いて、エッチピット密度を調べた。先端部で  $2500 \text{ cm}^{-2}$ 、後端部で  $2000 \text{ cm}^{-2}$  であり、目標値である  $3000 \text{ cm}^{-2}$  未満を満たしていた。

#### 【0037】

また、結晶直胴部先端で採取したウエハーについて、GDMS 法により Fe 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の Fe 濃度を測定したところ、 $2.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、20% であった。同様に、結晶直胴部後端で採取したウエハーについて、GDMS 法により Fe 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の Fe 濃度を測定したところ、 $12.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、20% であった。

#### 【0038】

このようにして得られた InP 単結晶を、直径 100 mm で厚さ  $625 \mu\text{m}$  の両面ミラーウエハーに加工して、SIMS 法により Fe 濃度の深さ方向分布を調べた。研磨とエッチングで表面から  $10 \mu\text{m}$  ずつ削りながら、デバイス作製上十分な深さと考えられる表面から  $100 \mu\text{m}$  までの Fe 濃度を測定した。直胴先端部と後端部で採取したウエハー共、Fe 濃度の分布は  $\pm 5\%$  以内であり、デバイス作製上均一性に問題がないことがわかった。

#### 【0039】

##### (実施例 3)

内表面に酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 被膜を形成した内径約 105 mm の pBN 製のつばに、直径 98 mm で長さ 20 mm の  $\langle 100 \rangle$  InP シードを設置した。結晶胴部に対するシードの断面積比は 87% である。また、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角は  $10^\circ$  であった。成長する結晶の

平均転位密度の目標値を  $2000\text{ cm}^{-2}$  未満とし、平均転位密度  $1500\text{ cm}^{-2}$  の種結晶を用いた。ドーパントとして高純度 Fe を用い、InP 多結晶 10 kg と酸化ホウ素 0.5 kg と共に、pBN るつぼに収容した。なお、るつぼに入れる高純度 Fe の重量は、直胴部先端での濃度が  $2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  となるように調整した。

#### 【0040】

InP 単結晶の成長には、ステンレス製の高圧チャンバーを用いた。高圧チャンバーの中心に設けられた回転降下可能な下軸上端にるつぼ台を設置し、その周囲にグラファイト製のヒーターと、グラファイト製の断熱材を配置した。種結晶、原料、ドーパント、酸化ホウ素を収容した pBN るつぼをるつぼ台に載置した。高圧チャンバーを密閉して一定時間真空に引き、窒素ガスで加圧したのち、ヒーターに通電して昇温を開始した。

#### 【0041】

温度が上昇するにしたがって、まず酸化ホウ素が軟化して InP 原料全体を覆う。InP の融点温度を超えると、原料が融解を始める。原料を完全に融解させるとともに、種結晶の一部を融解して原料融液となじませた。融液を 5 時間保持したのち、るつぼ台を 5 rpm で回転しながら、3 mm/時の速度で降下させ、InP 単結晶を成長した。

#### 【0042】

結晶成長が終了したのち、室温に冷却して結晶を pBN るつぼから取り出したところ、結晶胴部の直径が 105 mm で、長さ約 220 mm の InP 結晶が得られた。後端部 10 mm は Fe の析出で多結晶化していたため、単結晶部分は約 210 mm であった。この結晶胴部先端と後端でウエハーを採取して Huber (ヒューバー) エッチング液を用いて、エッチピット密度を調べた。先端部で  $1800\text{ cm}^{-2}$ 、後端部で  $1200\text{ cm}^{-2}$  であり、目標値である  $2000\text{ cm}^{-2}$  未満を満たしていた。

#### 【0043】

また、結晶直胴部先端で採取したウエハーについて、GDMS 法により Fe 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $2 \times 1$

$0.16 \text{ cm}^{-3}$ であった。一方、ウエハー外周から2.5 mm内側のFe濃度を測定したところ、 $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、30%であった。同様にして、結晶直胴部後端で採取したウエハーについて、GDMS法によりFe濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。一方、ウエハー外周から2.5 mm内側のFe濃度を測定したところ、 $13.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、30%であった。

#### 【0044】

このようにして得られたInP単結晶を、直径100 mmで厚さ $625 \mu\text{m}$ の両面ミラーウエハーに加工して、SIMS法によりFe濃度の深さ方向分布を調べた。研磨とエッチングで表面から $10 \mu\text{m}$ ずつ削りながら、デバイス作製上十分な深さと考えられる表面から $100 \mu\text{m}$ までのFe濃度を測定した。直胴先端部と後端部で採取したウエハー共、Fe濃度の分布は±5%以内であり、デバイス作製上均一性に問題がないことがわかった。

#### 【0045】

(実施例4)

内表面に酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )被膜を形成した内径約105 mmのpBN製のつばに、直径98 mmで長さ20 mmの〈100〉InPシードを設置した。結晶胴部に対するシードの断面積比は87%である。また、種結晶部から結晶胴部に至る増径部の結晶中心軸に対する傾斜角は $10^\circ$ であった。成長する結晶の平均転位密度の目標値を $1000 \text{ cm}^{-2}$ 未満とし、平均転位密度 $500 \text{ cm}^{-2}$ の種結晶を用いた。ドーパントとして $\text{In}_2\text{S}_3$ を用い、InP多結晶10 kgと酸化ホウ素0.5 kgと共に、pBNのつばに収容した。なお、つばに入る $\text{In}_2\text{S}_3$ の重量は、直胴部先端でのS濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。

#### 【0046】

InP単結晶の成長には、ステンレス製の高圧チャンバーを用いた。高圧チャンバーの中心に設けられた回転降下可能な下軸上端に、つば台を設置し、その周

囲にグラファイト製のヒーターと、グラファイト製の断熱材を配置した。種結晶、原料、ドーパント、酸化ホウ素を収容した pBN るつぼを るつぼ台に載置した。高チャンバーを密閉して一定時間真空に引き、窒素ガスで加圧したのち、ヒーターに通電して昇温を開始した。

#### 【0047】

温度が上昇するにしたがって、まず酸化ホウ素が軟化して InP 原料全体を覆う。InP の融点温度を超えると、原料が融解を始める。原料を完全に融解させるとともに、種結晶の一部を融解して原料融液となじませた。融液を 5 時間保持したのち、るつぼ台を 5 rpm で回転しながら、3 mm/時の速度で降下させ、InP 単結晶を成長した。

#### 【0048】

結晶成長が終了したのち、室温に冷却して結晶を pBN るつぼから取り出したところ、結晶胴部の直径が 105 mm で、長さ約 220 mm の InP 結晶が得られた。この結晶胴部先端と後端でウエハーを採取して Huber (ヒューバー) エッチング液を用いて、エッチピット密度を調べた。先端部で  $500\text{ cm}^{-2}$ 、後端部で  $10\text{ cm}^{-2}$  であり、目標値である  $1000\text{ cm}^{-2}$  未満を満たしていた。

#### 【0049】

また、結晶直胴部先端で採取したウエハーについて、GDMS 法により S 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の S 濃度を測定したところ、 $1.1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、10% であった。同様にして、結晶直胴部後端で採取したウエハーについて、GDMS 法により S 濃度のウエハー面内の分布を測定したところ、ウエハー中心部が最も低く、 $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  であった。一方、ウエハー外周から 2.5 mm 内側の S 濃度を測定したところ、 $3.3 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  であり、ドーパント濃度のウエハー面内の最大値と最小値の差の平均値に対する比率は、10% であった。

#### 【0050】

このようにして得られた I n P 単結晶を、直径 100 mm で厚さ 625  $\mu$  m の両面ミラーウエハーに加工して、S I M S 法により S 濃度の深さ方向分布を調べた。研磨とエッチングで表面から 10  $\mu$  m ずつ削りながら、デバイス作製上十分な深さと考えられる表面から 100  $\mu$  m までの S 濃度を測定した。直胴先端部と後端部で採取したウエハー共、S 濃度の分布は  $\pm 5\%$  以内であり、デバイス作製上均一性に問題がないことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明により製造される燐化インジウム (I n P) 単結晶の形状の一例を示す図。

【図 2】本発明に用いられる I n P 結晶製造装置の縦断面図の一例。

【図 3】エッチピット密度とドーパント濃度を測定するためのサンプル採取位置。

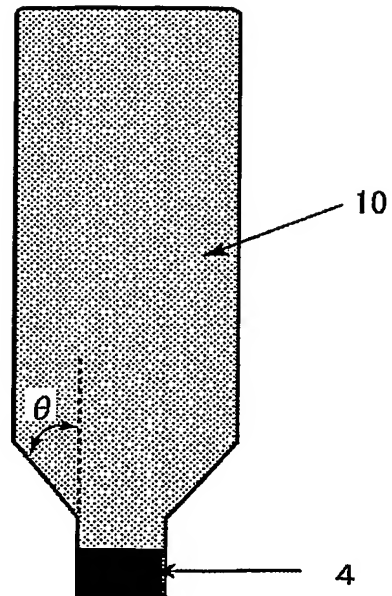
【符号の説明】

- 1 p B N 製るつぼ
- 2 I n P 融液
- 3 酸化ホウ素
- 4 種結晶
- 5 るつぼ台
- 6 下軸
- 7 ヒーター
- 8 断熱材
- 9 ステンレス製チャンバー
- 10 I n P 単結晶
- 11 多結晶化部
- 12 直胴後端サンプル
- 13 直胴先端サンプル

【書類名】

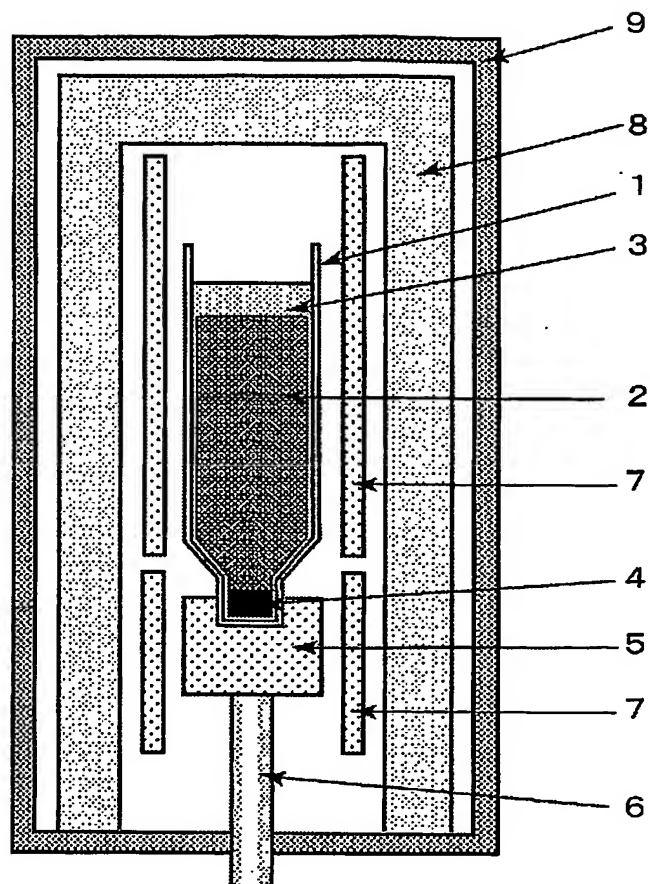
図面

【図 1】



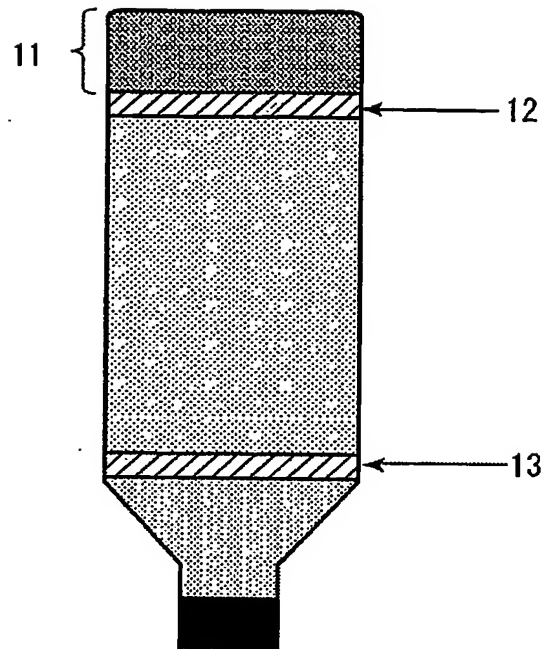
$$0^{\circ} \leq \theta \leq 40^{\circ}$$

【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ウエハー面内の特性の均一性や安定性、寿命に優れた化合物半導体デバイスを得るための、ドーパント濃度のウエハー面内および厚さ方向の均一性に優れた、低転位密度の燐化インジウム基板とその製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶の成長方向が〈1 0 0〉方位になるように、結晶胴部に対する所定の断面積比を有する種結晶を成長容器下端に設置し、さらに燐化インジウム原料とドーパント及び酸化ホウ素を収容した成長容器を結晶成長炉に設置して、燐化インジウムの融点以上の温度に昇温して、酸化ホウ素と燐化インジウム原料及びドーパントを加熱溶解したのち、成長容器の温度を降下させることにより、ドーパント濃度のウエハー面内および厚み方向の均一性が良好な、低転位密度の燐化インジウム単結晶を得る。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 8 8 3 1
受付番号	5 0 3 0 0 7 5 0 7 1 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 5 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 5月 7日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-128831

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏名

住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**